第27卷 第2期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

一种带锈处理工艺与多种常用有机涂层附着力配套性研究

李 洋 马元泰 雷 冰 张 滨 李 瑛

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 探讨了磷酸和单宁酸复配方法处理带锈结构钢以提高结构钢与涂层的附着力的处理工艺与各类有机涂层的配套性。结果表明,处理后带锈结构钢与实验选用的环氧类、丙烯酸类以及氟碳类有机涂层的附着力都得到大幅度提高,满足涂层实际施工对附着力的要求;附着力提高原因为处理后多孔的锈层转化为内层致密并且表面带有微裂纹的磷酸/单宁酸复合转化膜。

关键词: 附着力 锈层转化 有机涂层

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0129-06

Enhancement of Adhesion of Several Organic Coatings on Rusted Structural Steel by a Treatment Process

LI Yang, MA Yuantai, LEI Bing, ZHANG Bin, LI Ying

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: A treatment process with a complex liquor containing phosphoric and tannic acid was used to pre-treat rusted structural steel so that to enhance the adhesion of applied organic coatings on the rusted structural steel. Adhesion test results showed that this treatment process enhanced the adhesion obviously of several organic coatings (epoxy, acrylic and fluorocarbon coatings) on the pre-treated rusted structural steel, therewith the adhesion of coatings could meet the requirements cited in the relevant coating standards for actual application. Further analysis revealed that the enhancement in adhesion might be attributed to the formation of a conversion film consisted of a dense inner potion and a micro-cracked outer portion instead of the original porous rust scale.

Key words: adhesion, rust conversion, organic coating

1 前言

近年来,高效率、低成本且环保的带锈处理技术成为了防腐技术的热点[1]。而此技术能否广泛应用的关键是带锈处理后与多种涂层体系的配套性。涂层体系的配套性是指不同层之间的相容性和适应性,是涂层在施工以及涂装设计当中需要考虑的重要方面,它直接关系到涂装的质量以及涂层体系对金属基体的防护性能。配套性不好将会严重影响涂层的防腐效果,缩短涂层的使用寿命。而在影响涂层配套性的因素之中,附着力的配套性是涂层体系发挥防护作用的关键[2]。

本课题组在前期研究中通过正交试验得到了能显著提高带锈结构钢和环氧清漆涂层间附着力的带锈处理配方。然而该处理配方是否也能满足实际有机涂层施工对附着力的要求还需要进一步探讨。因此,本文在已获得的带锈处理配方的基础上,研究了此配方处理与多种广泛应用有机涂层的附着力配套性,并且分析了附着力提高的原因,为配方的优化及实际应用提供了一定的理论和实验依据。

2 实验方法

实验采用Q235钢,其成分为(质量分数,%):C 0.176,S 0.023,P 0.019,Mn 0.570,Si 0.233,Cu 0.033,

定稿日期: 2014-04-16
作者简介: 李洋,男,1987年生,博士生
通讯作者: 李瑛,E-mail: liying@imr.ac.cn,研究方向为腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.129

Fe余量。材料加工成25 mm×25 mm×5 mm的试样片。

采用盐雾方式在实验室中快速获得锈层，盐雾标准参照ASTM B117，盐雾时间为72 h[3]。试样从盐雾箱中取出后在空气中放置24 h，然后用软毛刷除去表面浮锈。将带锈处理液刷涂一层在带锈表面上，为保证处理液与锈层充足的反应时间以及转化膜有充足的干燥时间，将试样置于空气中12 h。将有机涂层分别刷涂两道到转化前和转化后的试样表面上，为了保证涂层充分固化，在室温下放置48 h，涂层厚度约为150 μm。

带锈处理配方为：磷酸50 g/L，单宁酸15 g/L，辅助转化剂1 g/L，成膜剂4 g/L，渗透剂20 g/L，表面活性剂1 g/L。试剂为分析纯，生产厂家为沈阳国药集团化学试剂有限公司。实验选择应用的环氧类、丙烯酸类、氟碳类三类共6种有机涂层，其中环氧类包括船用面漆H44-61 (厦门双瑞船舶涂料有限公司)、环氧富锌底漆 (沈阳正泰防腐材料有限公司)；丙烯酸类包括丙烯酸清漆和红色面漆；氟碳类包括氟碳清漆和红色面漆 (中港大地化工有限公司)。

采用Magna-IR 560红外吸收光谱仪对锈层及转化膜的成分进行分析，微观结构通过XL30FEG型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察，宏观形貌照片采用Nikon D 3100型数码相机。附着力采用拉拔法测试，仪器为Positest AT-A of Defelsko附着力测试仪，测试标准参照ISO 4624-2002，每次测试用6个平行试样。

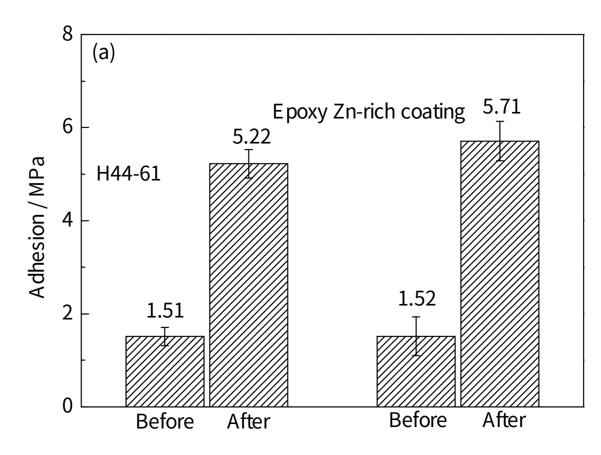
3 结果及讨论

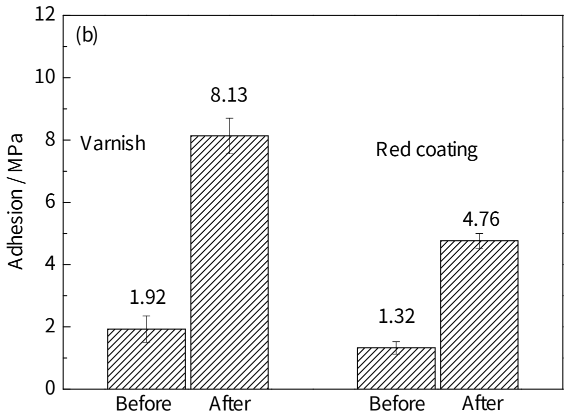
3.1 带锈处理工艺与不同有机涂层体系的配套性分析

处理前后涂覆不同有机涂层的附着力测试结果如图1所示。可以看出，在处理之前，附着力数值较低，全都低于2 MPa，氟碳红色面漆涂层体系甚至低于1 MPa，根本无法满足涂层实际施工对附着力的要求。在处理后附着力有了大幅度提高，丙烯酸清漆涂层体系甚至达到了8.13 MPa。全部涂层体系都满足了实际涂层施工时的附着力≥3 MPa的要求[4]，表明此带锈处理配方处理能够与环氧类、氟碳类以及丙烯酸类有机涂层很好地结合，表现出优异的附着力配套性。

3.2 附着力失效形式分析

通过对附着力测试后的失效形式分析可以更好地了解附着力提高机理，附着力失效包括界面失效，本体失效及界面和本体混合失效等3种形式[5]。





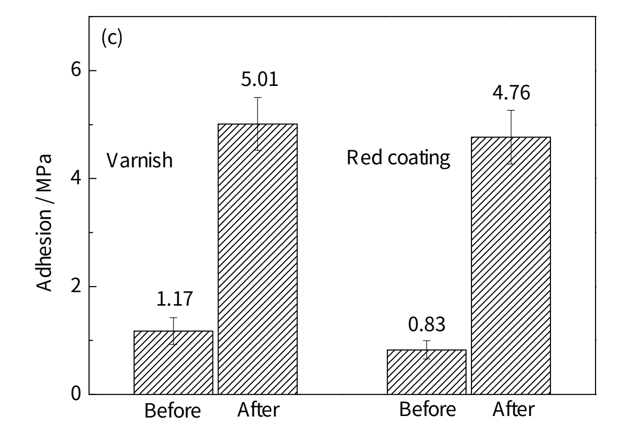


图1 不同涂层体系处理前后附着力对比

Fig.1 Adhesion results of conversion epoxy (a) acrylic (b) and fluorocarbon (c) coatings systems before and after rust

处理前涂层体系包括有机涂层、锈层、金属基体三层以及有机涂层/锈层、锈层/金属基体两个界面。图2显示了处理前附着力测试后的失效基体形貌。从图中可以看出，在附着力测试区域内 (圆形区域) 只有少量有机涂层或者完全没有涂层粘附，粘附的主要物质为未反应的锈层。在相应的测试铝柱上却都显示有大量锈层 (图3) 存在，而且锈层几乎完全掩盖了铝柱上的有机涂层，表明附着力主要的失效形式为锈层本体。

处理后锈层与处理液充分反应形成转化膜，涂

覆有机涂层后涂层体系包括有机涂层、转化膜、金属基体三层以及有机涂层/转化膜、转化膜/金属基体两个界面。处理后附着力测试后的失效基体形貌如图4所示。图中显示有机涂层大面积地粘附在失效基

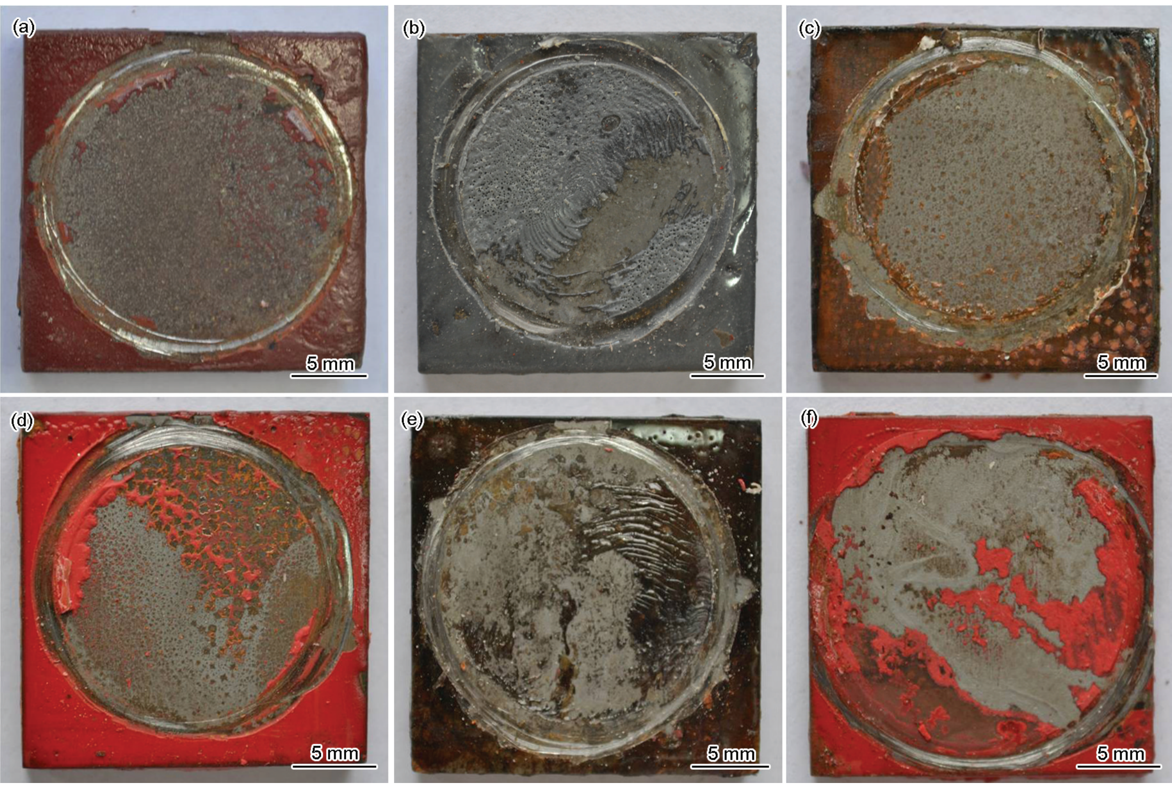


图2 处理前各涂层体系失效基体宏观形貌

Fig.2 Failure substrate before rust conversion: (a) H44-61, (b) epoxy Zn-rich coating, (c) acrylic varnish, (d) red Acrylic coating, (e) fluorocarbon varnish, (f) red fluorocarbon coating

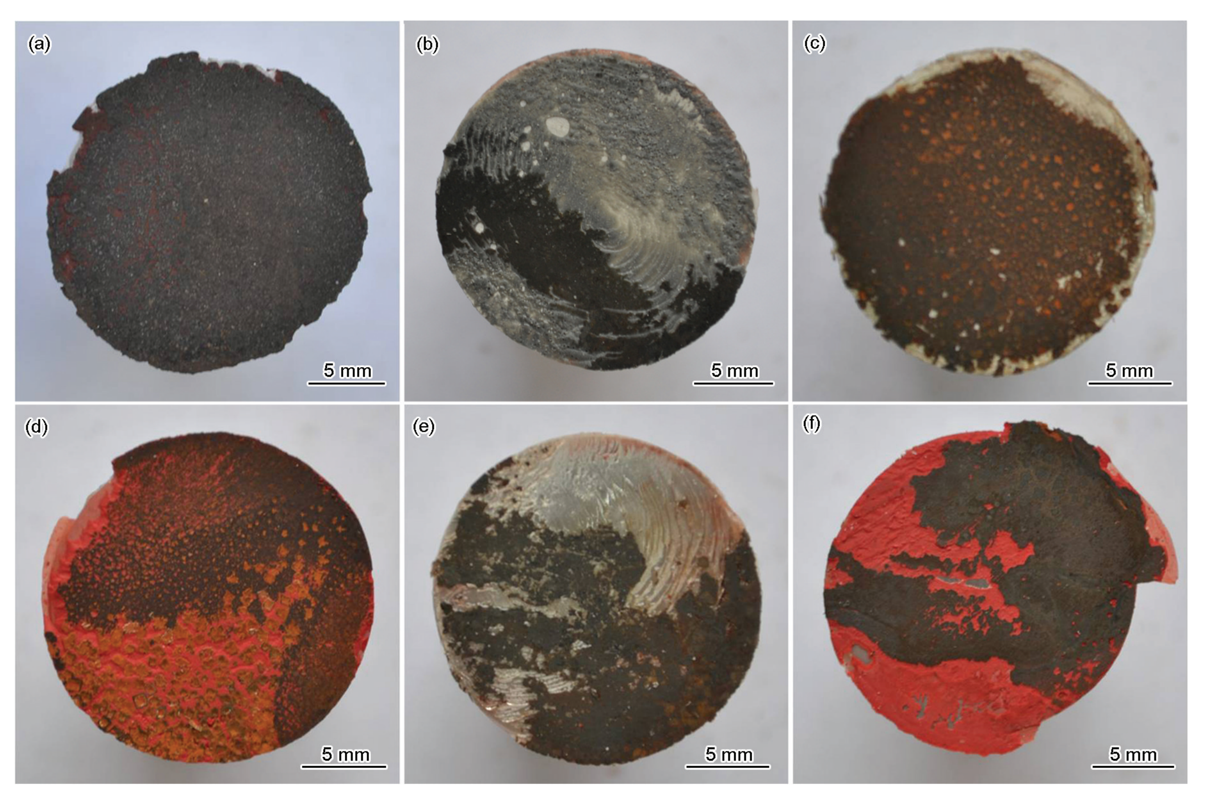
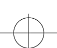


图3 处理前各涂层体系测试铝柱宏观形貌

Fig.3 Relative test dolly before rust conversion: (a) H44-61, (b) epoxy Zn-rich coating, (c) acrylic varnish, (d) red Acrylic coating, (e) fluorocarbon varnish, (f) red fluorocarbon coating



体上。而在测试铝柱上 (图5) 也发现了大量有机涂层，而且粘附的转化膜只占有很小的面积，由此可以推断处理后附着力的失效形式主要为有机涂层本体。

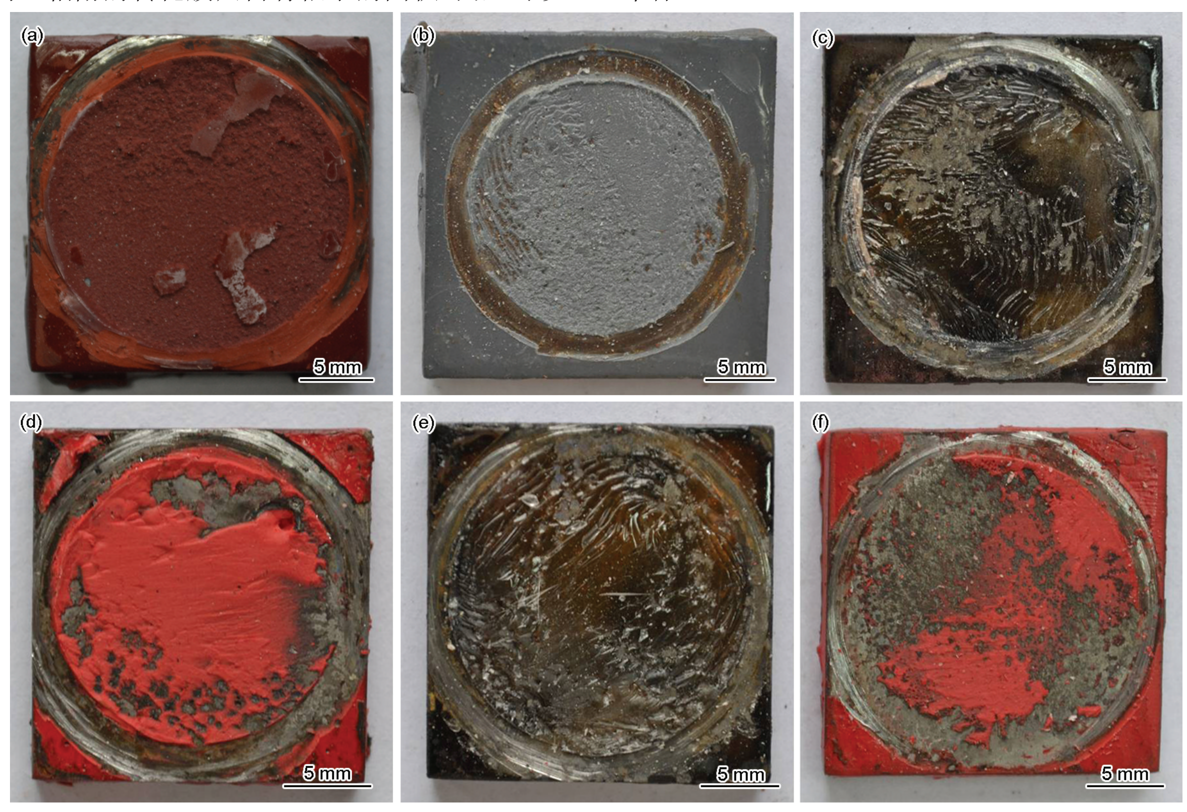


图4 处理后各涂层体系失效基体宏观形貌

Fig.4 Failure substrate after rust conversion: (a) H44-61, (b) epoxy Zn-rich coating, (c) acrylic varnish, (d) red acrylic coating, (e) fluorocarbon varnish, (f) red fluorocarbon coating

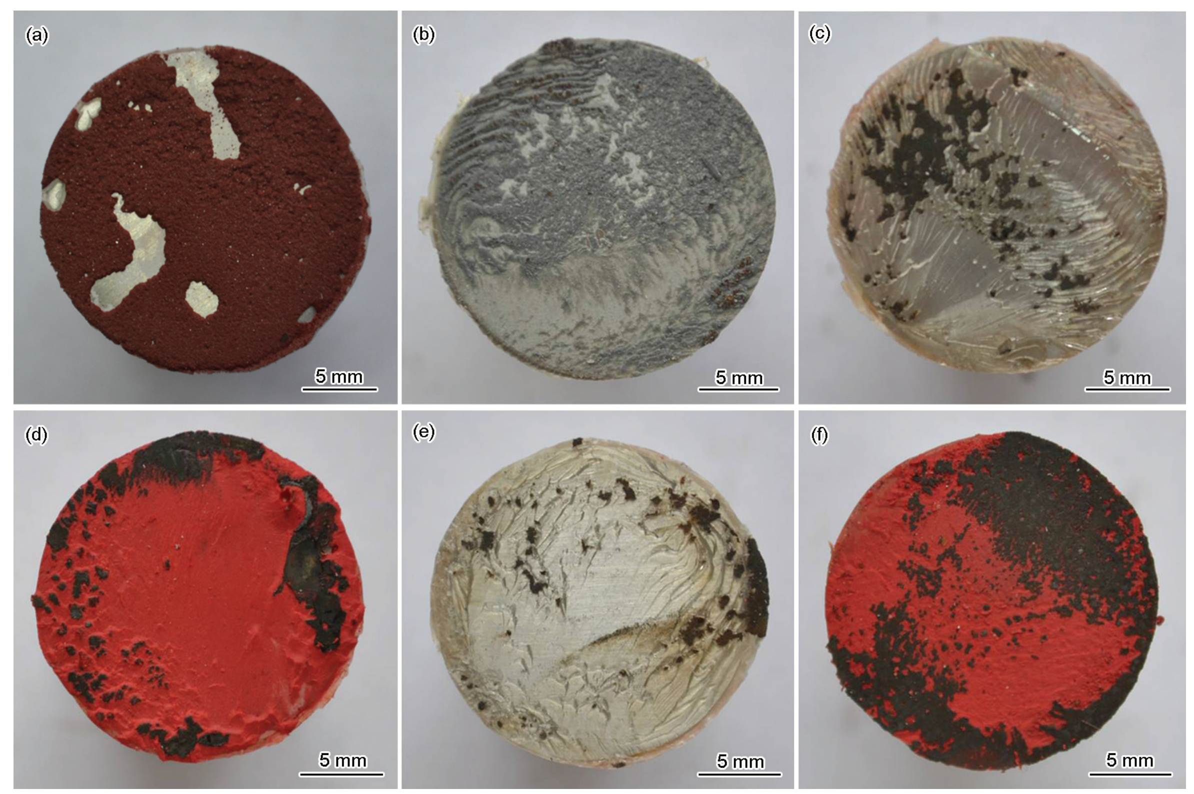
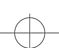


图5 处理后各涂层体系测试铝柱宏观形貌

Fig.5 Relative test dolly after rust conversion: (a) H44-61, (b) epoxy Zn-rich coating, (c) acrylic varnish, (d) red Acrylic coating, (e) fluorocarbon varnish, (f) red fluorocarbon coating



3.3 附着力提高原因分析

3.3.1 成分因素　图6为锈层处理前后的红外图谱。Ranman 等[6]指出在1020，750 cm^{-1}处为γ-FeOOH的吸收峰，其中1020 cm^{-1}处的强峰为特征吸收峰，可以表征γ-FeOOH的存在。因此，图6(a)的红外结果表明锈层的主要成分为γ-FeOOH。

处理后的红外图谱如图6b所示，在1450，1340，758 cm^{-1}处为单宁酸铁的特征吸收峰，而在1030 cm^{-1}以及500~600 cm^{-1}两处的宽峰则属于磷酸铁[7]。因此处理后形成转化膜的主要成分为单宁酸铁和磷酸铁的化合物。由于转化膜为多官能团化合物，因此在转化膜表面的活性官能团与有机涂层中的活性官能团相互作用形成化学键，促进了转化膜和有机涂层间的结合[8]。

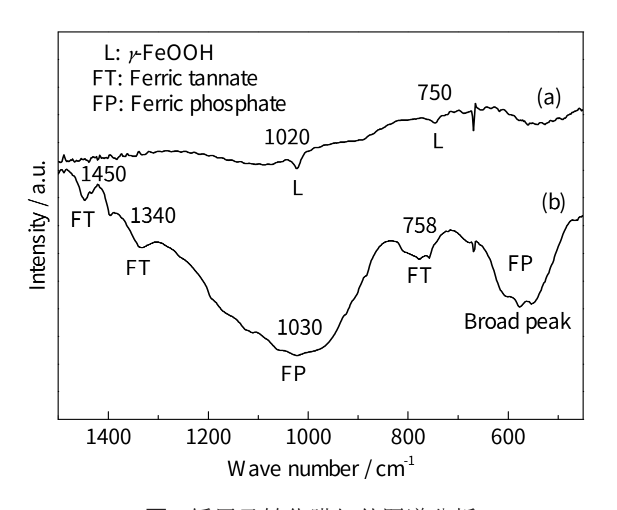


图6 锈层及转化膜红外图谱分析

Fig.6 Infrared spectra for rust layer (a) and the conversion layer (b)

3.3.2 结构因素　处理前锈层的表面及截面的微观形貌如图7所示，其表面呈片层状，截面形貌显示锈层内部存在很多孔洞。片层状且内部多孔的结构正是γ-FOOH的典型结构[9]，这与锈层成分分析的数据相吻合。由于孔洞的存在，锈层本体内聚力较低，导致附着力测试后的失效形式为锈层本体开裂。

由图8可以看出，处理后结构发生了很大变化，形成了表面带有微裂纹，内部致密的结构，这正是单宁酸/磷酸复合转化膜的典型结构[10]。在涂覆有机涂层时，微裂纹的存在有利于涂层渗透到转化膜内部，通过机械螯合作用很好地结合在一起；另外，有机涂层又能通过活性官能团与转化膜表面形成化学键，微裂纹增加了其接触面积，进一步增强了有机涂层与转化膜间的结合。处理后附着力的失效形式分析表明，主要失效形式为有机涂层的本体失效，由此可以推断形成的致密转化膜保证了转化膜本体的内聚力，使其超过了有机涂层本体的内聚力。

4 结论

(1) 带锈处理配方显著提高了带锈结构钢和6

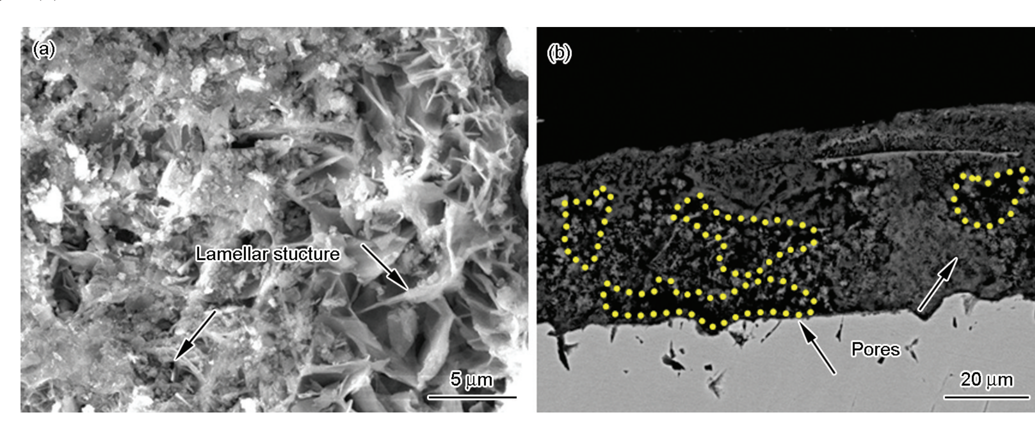


图7 锈层表面及截面微观形貌

Fig.7 Surface (a) and cross-section (b) morphologies of the rust layer

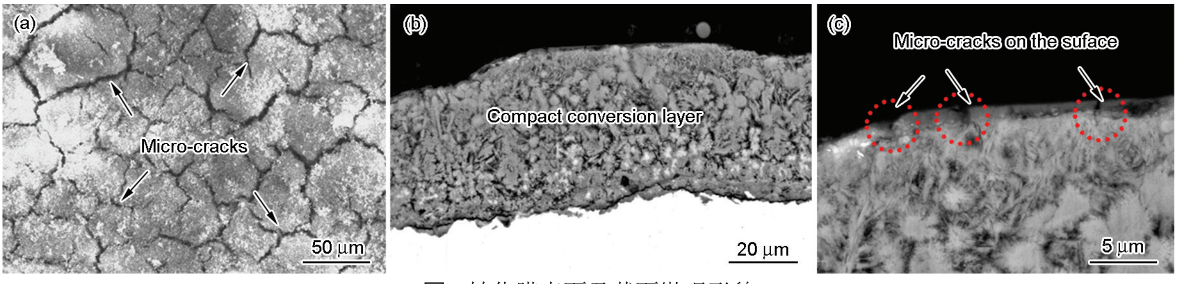


图8 转化膜表面及截面微观形貌

Fig.8 Surface (a) and cross-section (b and c) morphologies after rust conversion

种有机涂层的附着力，且处理后可以很好地满足有机涂层施工时对附着力的要求。此配方与多种有机涂层有良好的附着力配套性。

(2) 附着力提高原因是多孔的锈层在处理后形成了表面带有微裂纹，内部致密的单宁酸铁/磷酸铁复合转化膜。致密的转化膜保证了转化膜本体强度；微裂纹有利于有机涂层渗透到转化膜内部通过机械螯合作用结合在一起；另外，有机涂层和转化膜表面的活性官能团形成化学键进一步增强了涂层体系的结合强度。

(3) 涂层体系的附着力失效部位由处理前的锈层本体变为处理后的有机涂层本体，这也证明了此处理配方能够有效地促进带锈结构钢与各类有机涂层的附着力。

参考文献

[1] Feliu S, Galvan J C, Bastidas J M, et al. An electrochemical impedance study of the behaviour of some pretreatments applied to rusted steel surfaces [J]. Corros. Sci., 1993, 35: 1351

[2] Yamabe H. Stabilization of the polymer-metal interface [J]. Prog. Org. Coat., 1996, 28: 9

[3] Collazo A, Novoa X R, Perez C, et al. EIS study of the rust converter effectiveness under different conditions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 7565

[4] 李运德, 杨振波, 徐永祥. 常温固化氟碳涂料防腐涂层配套体系及施工质量控制 (二) [J]. 电镀与涂饰，2009, 28(4): 57

[5] Zhai L L, Ling G P, Wang Y W. Effect of nano-Al_2O_3 on adhesion strength of epoxy adhesive and steel [J]. Int. J. Adhes. Adhes., 2008, 28: 23

[6] Raman A, Kuban B, Razvan A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products [J]. Corros. Sci., 1991, 32: 1295

[7] Iglesias J, Saldana E G D, Jaen J A. On the tannic acid interaction with metallic iron [J]. Hyperfine Interact., 2001, 134: 109

[8] Chen J L, Lu M S, Huang H M, et al. Chemical reactions, thermal and mechanical properties of epoxy—Polycarbonate blends cured with aromatic amines [J]. J. Polym. Res., 1996, 3: 177

[9] Smith D C, Mcenaney B. The influence of dissolved oxygen concentration on the corrosion of grey cast iron in water at 50 ℃ [J]. Corros. Sci., 1979, 19(6): 379

[10] Barrero C A, Ocampo L M, Arroyave C E. Possible improvements in the action of some rust converters [J]. Corros. Sci., 2001, 43(6): 1003

